

厦门大学博硕士论文摘要库

基金双金属纳米晶的制备及相关生长机理研究

王凯莉

指导教师：江智渊教授  
谢兆雄教授

厦门大学

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520111151632

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

**Cu 基双金属纳米晶的制备及相关生长  
机理研究**

**Synthesis and Growth Mechanisms of Cu-Based  
Bimetallic Nanocrystals**

王凯莉

指导教师姓名: 江智渊教授

谢兆雄教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2014 年 6 月

论文答辩日期: 2014 年 6 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2014 年 6 月



# **Synthesis and Growth Mechanisms of Cu-Based Bimetallic Nanocrystals**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science

By  
Kaili Wang

Supervised by  
Prof. Zhiyuan Jiang  
Prof. Zhaoxiong Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2014

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为( )课题(组)的研究成果，获得( )课题(组)经费或实验室的资助，在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权)

声明人（签名）：

年        月



摘 要.....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
§ 1.1 关于双金属纳米材料的简介 .....	2
§ 1.2 双金属纳米晶的可控合成方法 .....	5
§ 1.2.1 共还原法 .....	5
§ 1.2.2 热分解法 .....	9
§ 1.2.3 晶种法 .....	11
§ 1.2.4 Galvanic 置换法 .....	13
§ 1.3 双金属纳米晶的特殊化学性质 .....	14
§ 1.3.1 双金属纳米晶的催化应用 .....	15
§ 1.3.2 双金属纳米晶的光学应用 .....	17
§ 1.4 本论文的选题依据与研究内容 .....	19
参考文献 .....	21
第二章 化学反应驱动下 Cu/CuAu 纳米电缆合金的预熔现象和 “类液体”行为 .....	29

§2.1 引言 .....	29
§2.2 实验部分 .....	30
§2.2.1 化学试剂 .....	30
§ 2.2.2 实验方法 .....	30
§ 2.2.3 仪器表征 .....	32
§ 2.3 实验结果与讨论 .....	32
§2.3.1 Cu/CuAu 纳米电缆结构合金的表征 .....	32
§ 2.3.2 项链状 Cu/CuAu 纳米合金的表征 .....	36
§ 2.3.3 项链状 Cu/CuAu 纳米合金的形成过程与机理研究 .....	40
§ 2.4 本章小结 .....	49
参考文献 .....	50
第三章 Cu/Cu-M (Pt, Ag, Ni, Pd) 双金属纳米材料的制备及 机理探究 .....	54
§3.1 前言 .....	54
§ 3.2 第一节 毛刷状 Cu/CuPt 合金纳米晶的制备 .....	55
§ 3.2.1 实验部分 .....	56
§ 3.2.2 仪器表征 .....	57



§ 3.2.3 实验结果与讨论 .....	58
§ 3.2.3.1 Cu 纳米线的表征 .....	58
§ 3.2.3.2 Cu-CuPt 毛刷状的合金纳米晶的表征 .....	58
§ 3.2.3.3 毛刷状 Cu-CuPt 纳米合金的形成过程与机理研究 .....	60
§ 3.2.4 本节小结 .....	63
§3.3 第二节 Cu@ M (Ni, Pd, Ag) 双金属核壳纳米结构的制备及相关研究 .....	64
§ 3.3.1 实验部分 .....	65
§ 3.3.2 仪器表征 .....	67
§ 3.3.3 实验结果与讨论 .....	67
§ 3.3.3.1 Cu@CuNi 纳米核壳结构合金的表征 .....	67
§ 3.3.3.2 Cu@Pd 岛状纳米晶的表征 .....	69
§ 3.3.3.3 Cu@Ag 核壳纳米晶的表征 .....	70
§ 3.3.3.4 Cu@M (Ni, Pd, Ag) 不同生长模式的机理研究 .....	73
§ 3.3.4 本节小结 .....	76
参考文献 .....	77
附录：硕士期间取得的科研成果 .....	83
致 谢 .....	84

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 1.1 Brief Introduction of Bimetallic Nanomaterials .....</b>	<b>2</b>
<b>§ 1.2 Growth Mechanism of Bimetallic Nanomaterials .....</b>	<b>5</b>
§ 1.2.1 Co-Reduction .....	5
§ 1.2.2 Thermal Decomposition .....	9
§ 1.2.3 seeded-growth .....	11
§ 1.2.4 Galvanic replacement Reaction .....	13
<b>§ 1.3 Properties of Bimetallic Nanomaterials .....</b>	<b>14</b>
§ 1.3.1 Catalytic Applications of Bimetallic Nanomaterials .....	15
§ 1.3.2 Optical application of Bimetallic Nanomaterials .....	17
<b>§ 1.4 Research Significance and Research Plan.....</b>	<b>19</b>
<b>References.....</b>	<b>21</b>

<b>Chaper 2    Chemical Reaction Driven premelting and Liquid-like Performance of Cu-CuAu Nanocables .....</b>	<b>29</b>
<b>§2.1 Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>§2.2 Experimental Section .....</b>	<b>30</b>
§2.2.1 Chemical Reagents .....	30
§ 2.2.2 Experimental Procedures.....	30
§ 2.2.3 Instruments .....	32
<b>§ 2.3 Results and Discussion .....</b>	<b>32</b>
§2.3.1 Characterization of Cu/CuAu nanocables .....	32
§ 2.3.2 Characterization of Cu/CuAu nano-necklace .....	36
§ 2.3.3 Formation Mechanism of Cu/CuAu nano-necklace.....	40
<b>§ 2.4 Conclusions .....</b>	<b>49</b>
<b>References.....</b>	<b>50</b>
 <b>Chapter 3    A controlled synthesis and Growth Mechanism of Cu@ M (Pt, Ag, Ni, Pd)    Bimetallic Nanomaterials.....</b>	 <b>54</b>
<b>§3.1 Introduction.....</b>	<b>54</b>

<b>§ 3.2 Section 1    Synthesis of Cu-CuPt nano-aspergilliform Nanomaterials .....</b>	<b>55</b>
<b>§ 3.2.1 Experimental Section .....</b>	<b>56</b>
<b>§ 3.2.2 Instruments .....</b>	<b>58</b>
<b>§ 3.2.3 Results and Discussion .....</b>	<b>58</b>
§ 3.2.3.1 Characterization of Cu Nanowires .....	58
§ 3.2.3.2 Characterization of Cu-CuPt nanocrystals.....	58
§ 3.2.3.3 Formation Mechanism of Cu-CuPt nano- aspergilliform.....	60
<b>§ 3.2.4 Conclusions.....</b>	<b>63</b>
 <b>§3.3 Section 2 A controlled synthesis and Growth Mechanism of Cu@ M (Ag, Ni, Pd)    Bimetallic Nanomaterials .....</b>	<b>64</b>
<b>§ 3.3.1 Experimental Section .....</b>	<b>65</b>
<b>§ 3.3.2 Instruments .....</b>	<b>67</b>
<b>§ 3.3.3 Results and Discussion .....</b>	<b>67</b>
§ 3.3.3.1 Characterization of Cu@CuNi nanocrystals.....	67
§ 3.3.3.2 Characterization of Cu@Pd island nanocrystals.....	69
§ 3.3.3.3 Characterization of Cu@Ag core-shell nanocrystals .....	70

§ 3.3.3.4 Formation Mechanism of Cu@M (Ni, Pd, Ag) nanocrystals .....	73
<b>§ 3.3.4 Conclusions.....</b>	<b>76</b>
<b>References .....</b>	<b>77</b>
<b>Appendix: List of Publications during M.S. Study .....</b>	<b>83</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>84</b>

## 摘要

双金属纳米晶，常具有独特的光学、电学、催化等性质，使其在催化、生物医药、光学、磁学等领域都具有潜在的应用价值。通过有效构筑不同结构、组成、尺寸和形貌的双金属纳米晶，可以使不同的组分之间体现出互补或者协同的效果。考虑到目前的双金属纳米材料合成研究中，研究对象基本是以贵金属为主体，复合第二种贵金属或非贵金属，而在实际的材料应用中，很多性质增强性主要是源于贵金属的特性。因此我们发展了一种以非贵金属为模板，表面生长贵金属或某些有特殊性质金属的合成方法，既能保持外层贵金属的特性，又节省了原料消耗，降低了投入成本，这是很有意义的。同时，我们具体的探究了形成的双金属结构特有的某些物理化学特性，并对双金属纳米晶的生长机理有进一步的探索。因此本人硕士论文期间的研究内容确定为 Cu 基双金属纳米晶的制备及相关生长机理的研究。本硕士论文主要围绕三个研究内容进行：

(1)通过 Cu 纳米线为模板的方法制备得到 Cu/CuAu 纳米电缆的合金结构，然后，发现在化学反应诱导下，以有机胺为溶剂并且体系环境为空气氛时，表面光滑均匀的 Cu/CuAu 纳米电缆在 80℃，会出现类似液体中 Rayleigh instability 驱动导致的波浪起伏形貌的纳米结构，通过机理探究，我们发现这主要是由于表面 Cu 原子的氧化及相伴随的 CuAu 合金中 Cu 原子的扩散使得表面的合金层产生大量的空位，这个过程就破坏了 Cu/Au 原子整齐排列的长程有序结构，导致形成了介于固态和液态之间的中间态，这就使纳米电缆结构的 Cu/CuAu 合金表现出类似于液体的现象。

(2) 采用 Cu 纳米线作为模板的方法，将溶有  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  的油胺溶液在高温下一步注入到反应体系中，通过不断优化反应条件，我们成功的使加入体系中的内聚能较高的 Pt，与原 Cu 纳米线模板形成具有毛刷状特殊形貌的纳米合金。

(3) 本研究中使用模板法，以Cu纳米线作为生长模板，通过调节反应注入温度和TOP溶液中的不同金属源 ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 和  $\text{AgNO}_3$ )，根据金属的晶格匹配度和动力学条件的控制，控制合成了具有不同晶体结构的Cu基双金属纳

米晶。具体来说，Cu和Ni由于具有晶格匹配度较高，可以得到核壳结构的双金属纳米结构；Cu和Pd以及Cu和Ag由于晶格失配并且存在置换反应，得到的是Cu-Pd岛状结构双金属结构以及纯相Ag，但是我们通过调节反应温度和Ag的前驱物，同样可以得到Cu-Ag的核壳结构纳米晶。

**关键词：**模板法；双金属合金；纳米材料；生长机理；



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库